

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-168660
 (43)Date of publication of application : 13.06.2003

(51)Int.Cl. H01L 21/304
 B24B 37/00
 B24B 57/02

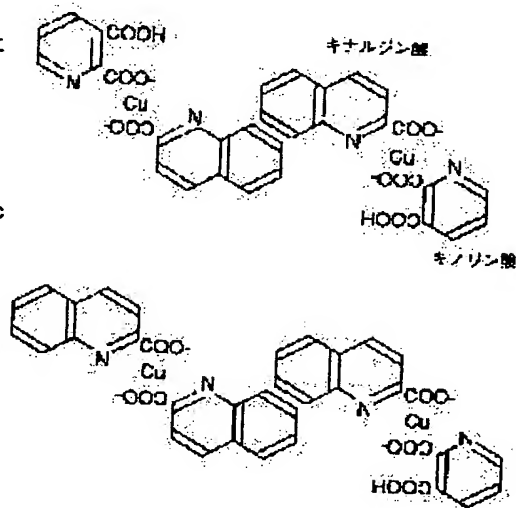
(21)Application number : 2001-366938 (71)Applicant : TOSHIBA CORP
 (22)Date of filing : 30.11.2001 (72)Inventor : MINAMI FUKUGAKU
 YANO HIROYUKI

(54) POLISHING SLURRY FOR COPPER CMP AND MANUFACTURING METHOD FOR SEMICONDUCTOR APPARATUS USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide polishing slurry for copper CMP and the manufacturing method for a semiconductor apparatus using the same that has a fast polishing speed and polishing stability, and can prevent the occurrence of erosion and a defect on a wafer surface.

SOLUTION: The polishing slurry for the copper CMP includes a first complexing agent including a heterocyclic compound forming a water-insoluble complex with copper, and a second complex agent including a heterocyclic compound forming a slightly water-soluble or water-soluble complex to leave one and more a ligand after forming the complex.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-168660
(P2003-168660A)

(43) 公開日 平成15年6月13日 (2003. 6. 13)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 L 21/304
B 2 4 B 37/00
57/02

識別記号

6 2 2

F I

H 0 1 L 21/304
B 2 4 B 37/00
57/02

ターミナル (参考)

6 2 2 D 3 C 0 4 7
H 3 C 0 5 8

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願2001-366938 (P2001-366938)

(22) 出願日

平成13年11月30日 (2001. 11. 30)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72) 発明者 南幅 学

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 矢野 博之

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

Fターム (参考) 3C047 FF08 GG20

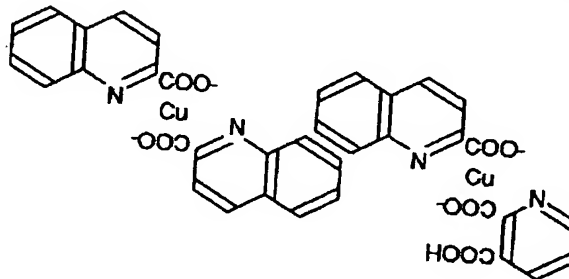
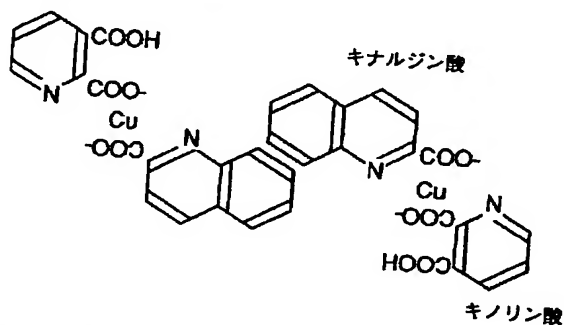
3C058 AA07 CA01 CB02 DA02 DA12

(54) 【発明の名称】 銅のCMP用研磨スラリーおよびそれを用いた半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 研磨速度が速く、エロージョンが生ずることを防止出来、しかも研磨安定性に優れ、ウエハ面に欠陥を生じさせない高性能の研磨を行うことを可能とする銅のCMP用研磨スラリーおよびそれを用いた半導体装置の製造方法を提供すること。

【解決手段】 銅と水不溶性錯体を形成するヘテロ環化合物を含有する第1の錯体化剤と、銅と水難溶性ないし水可溶性錯体を形成し、錯体形成後に1個以上の配位子を余すヘテロ環化合物を含有する第2の錯体化剤とを含むことを特徴とする銅のCMP用研磨スラリー。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】銅と水不溶性錯体を形成するヘテロ環化合物を含有する第 1 の錯体化剤と、銅と水難溶性ないし水可溶性錯体を形成し、錯体形成後に 1 個以上の配位子を余すヘテロ環化合物を含有する第 2 の錯体化剤とを含むことを特徴とする銅の CMP 用研磨スラリー。

【請求項 2】前記第 1 の錯体化剤と前記第 2 の錯体化剤の混合比率は、重量比で 2 : 8 ないし 8 : 2 の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の銅の CMP 用研磨スラリー。

【請求項 3】前記第 1 の錯体化剤と前記第 2 の錯体化剤の混合比率は、重量比で 4 : 6 ないし 6 : 4 の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の銅の CMP 用研磨スラリー。

【請求項 4】前記第 1 の錯体化剤は、キナルジン酸またはベンゾトリアゾールであることを特徴とする請求項 1 に記載の銅の CMP 用研磨スラリー。

【請求項 5】前記第 2 の錯体化剤は、キノリン酸（ピリジン-2, 3-ジカルボン酸）、ニコチン酸（ピリジン-3-ジカルボン酸）、シンコメロン酸（ピリジン-3, 4-ジカルボン酸）、およびピリジン-2, 3, 4-ジカルボン酸からなる群から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載の銅の CMP 用研磨スラリー。

【請求項 6】前記第 1 の錯体化剤はキナルジン酸であり、前記第 2 の錯体化剤は、キノリン酸であって、キナルジン酸とキノリン酸の混合比率は、重量比で 4 : 6 ないし 6 : 4 の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の銅の CMP 用研磨スラリー。

【請求項 7】基板表面に形成された絶縁膜に、溝あるいはホール、又はそれらの組み合わせを形成する工程と、前記絶縁膜上に、前記溝及び／またはホールを埋めるように銅膜を堆積する工程と、前記銅膜を、請求項 1 ないし 6 のいずれかの項に記載の研磨スラリーを用いて研磨して、前記溝及び／またはホール内に埋め込むとともに、その外側の前記絶縁膜上の銅膜を除去する工程とを具備することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、銅の CMP 用研磨スラリーおよびそれを用いた半導体装置の製造方法に係り、特に、DRAM や高速 LOGIC-LSI における銅のダマシン配線の形成に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、LSI の配線材料として Cu（銅）が注目されている。Cu は RIE（反応性イオンエッチング）による加工が困難であるため、CMP 法（化学的機械的研磨法）を用いたダマシン配線形成法によるのが一般的である。

【0003】Cu の CMP による加工は、Cu 表面に酸化物あるいは有機化合物（有機 Cu 錯体）からなる保護膜を形成し、この保護膜で表面を保護した状態で Cu を研磨することにより行なわれる。このため、CMP による加工の特性は、保護膜により大きく影響される。即ち、保護膜としては、無機材料である Cu 酸化物よりも、柔軟性のある有機 Cu 錯体からなる保護膜の方が、Cu の研磨速度が速く、エロージョンを小さくすることが出来るという点で優れている。なお、Cu 表面に有機 Cu 錯体からなる保護膜を形成するには、研磨スラリー中に有機 Cu 錯体を形成可能な錯体化剤を含有させればよい。

【0004】しかしながら、有機 Cu 錯体からなる保護膜を形成する方法は、保護膜が有機材料であるため、疎水性であるという問題がある。保護膜が疎水性であると、CMP 特性の不安定性の原因となる。例えば、有機 Cu 錯体の研磨カスは疎水性であるため研磨スラリーに溶解せず、研磨パッドに蓄積されてしまう。研磨パッドに研磨カスが蓄積されると、Cu の研磨速度が著しく減少してしまう。

【0005】また、研磨中の Cu 表面も疎水的であるため、研磨カスが Cu 表面に付着し、研磨カスの存在下で Cu が研磨されるため、Cu 表面にキズが生じてしまう。

【0006】従って、有機 Cu 錯体からなる保護膜を親水性化することが必要となる。有機 Cu 錯体からなる保護膜を親水性化するため、錯体化剤に界面活性剤を添加することが考えられるが、界面活性剤がイオン性である場合には、Cu と化合物を形成したり、粒子に吸着したりして、CMP 特性を劣化させてしまう。また、界面活性剤がノニオン性である場合には、Cu と錯体を形成せず、Cu と錯体化剤との反応により形成された疎水性有機錯体に吸着するため、保護膜の親水性は或る程度は向上するものの、親水性化力が小さいため、保護膜の親水性化による効果は非常に小さい。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事情の下になされ、研磨速度が速く、エロージョンが生ずることを防止出来、しかも研磨安定性に優れ、ウエハ面に欠陥を生じさせない高性能の研磨を行うことを可能とする銅の CMP 用研磨スラリーおよびそれを用いた半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明は、銅と水不溶性錯体を形成するヘテロ環化合物を含有する第 1 の錯体化剤と、銅と水難溶性ないし水可溶性錯体を形成し、錯体形成後に 1 個以上の配位子を余すヘテロ環化合物を含有する第 2 の錯体化剤とを含むことを特徴とする銅の CMP 用研磨スラリーを提供する。

【0009】本発明の研磨スラリーにおいて、第1の錯体化剤と第2の錯体化剤の混合比率は、重量比で2：8ないし8：2の範囲であることが好ましく、4：6ないし6：4の範囲であることがより好ましい。

【0010】第1の錯体化剤が上記混合比率より多い（第2の錯体化剤の混合比率が上記混合比率より少ない）場合には、不溶性研磨カスによるCu面のキズが生じ易くなり、また研磨速度が低下する傾向となり、一方、第1の錯体化剤が上記混合比率より少ない（第2の錯体化剤の混合比率が上記混合比率より多い）場合には、Cu面にエロージョンが生じ易くなる。

【0011】第1の錯体化剤は、銅と水不溶性錯体を形成するヘテロ環化合物を含有する。このようなヘテロ環化合物は、それ自体疎水性であるか、親水性配位子を有していてもすべてがCuと配位結合して水不溶性錯体を形成するものである。このようなヘテロ環化合物としては、キナルジン酸、ベンゾトリアゾール、7-ヒドキシ-5-メチル-1, 3, 4-トリアザインドリジン等を挙げることが出来る。これらの中では、キナルジン酸およびベンゾトリアゾールを好ましく用いることが出来る。

【0012】第2の錯体化剤は、銅と水難溶性ないし水可溶性錯体を形成し、錯体形成後に1個以上の配位子を余すヘテロ環化合物を含有する。このようなヘテロ環化合物は、複数の配位子のうちの1個以上がCuと結合せず、余っている。このようなヘテロ環化合物としては、キノリン酸（ピリジン-2, 3-ジカルボン酸）、ニコチン酸（ピリジン-3-ジカルボン酸）、シンコメロン酸（ピリジン-3, 4-ジカルボン酸）、ピリジン-2, 3, 4-ジカルボン酸、トリプトファン、フェニルグリシン、ビグアニド等を挙げることが出来る。

【0013】これらの中では、キノリン酸（ピリジン-2, 3-ジカルボン酸）、ニコチン酸（ピリジン-3-ジカルボン酸）、シンコメロン酸（ピリジン-3, 4-ジカルボン酸）、およびピリジン-2, 3, 4-ジカルボン酸を好ましく用いることが出来る。

【0014】なお、第1の錯体化剤をキナルジン酸とし、第2の錯体化剤をキノリン酸とし、キナルジン酸とキノリン酸の混合比率を重量比で4：6ないし6：4の範囲とすることにより、最適な効果を得ることが出来る。

【0015】本発明において、第1および第2の錯体化剤を構成するヘテロ環化合物は、N、S、O等のヘテロ原子を含む5員環または6員環系化合物が挙げられ、配位子としてカルボキシル基、アミノ基、スルホン基等の官能基を有するものである。

【0016】本発明の研磨スラリーは、上記第1および第2の錯体化剤以外に、酸化剤、研磨粒子、研磨速度促進剤、界面活性剤等を含有することが出来る。酸化剤としては、過硫酸、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等が

挙げられ、研磨粒子としては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、セリア等が挙げられ、研磨速度促進剤としては、グリシン、アラニン等が挙げられ、界面活性剤としては、分子量が100以下の低分子界面活性剤が望ましく、カチオン性、アニオン性、ノニオン性の種々の界面活性剤を用いることが出来る。

【0017】より具体的には、カチオン性、アニオン性の界面活性剤としては、ベンゼン環を含むものが好ましく、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム等を挙げることが出来る、ノニオン性の界面活性剤としては、HLB値が20以下のものが好ましく、アセチレンジオール系ノニオン、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物等を挙げることが出来る。

【0018】また、本発明は、基板表面に形成された絶縁膜に、溝あるいはホール、又はそれらの組み合わせを形成する工程と、前記絶縁膜上に、前記溝及び／またはホールを埋めるように銅膜を堆積する工程と、前記銅膜を、上述の研磨スラリーを用いて研磨して、前記溝及び／またはホール内に埋め込むとともに、その外側の前記絶縁膜上の銅膜を除去する工程を具備することを特徴とする半導体装置の製造方法を提供する。

【0019】以下、本発明の原理について説明する。

【0020】本発明の研磨スラリーは、銅と水不溶性錯体を形成するヘテロ環化合物を含有する第1の錯体化剤を含んでいる。この第1の錯体化剤は、研磨スラリーが被研磨体である銅面に供給されるとすぐに銅と水不溶性錯体を形成し、これが研磨に際しての保護膜として機能する。

【0021】また、本発明の研磨スラリーは、銅と水難溶性ないし水可溶性錯体を形成し、錯体形成後に1個以上の配位子を余すヘテロ環化合物を含有する第2の錯体化剤を含んでいる。この第2の錯体化剤は、研磨スラリーが被研磨体である銅面に供給されるとすぐに銅と水難溶性ないし水可溶性錯体を形成する。即ち、この錯体は、ヘテロ環化合物のすべての配位子がCuと配位結合せず、1個以上の配位子を余しており、この配位子が親水性を示すため、水難溶性ないし水可溶性錯体となるのである。

【0022】この水難溶性ないし水可溶性錯体は、研磨スラリー中へすぐには溶解されることはなく、上記水不溶性錯体からなる保護膜中に入り込んでいる状態となる。即ち、第1の錯体化剤および第2の錯体化剤は協働して保護膜を形成するが、この保護膜は、第2の錯体化剤のため、親水性化されている。

【0023】図5に、第1の錯体化剤としてキナルジン酸、第2の錯体化剤としてキノリン酸を用いた場合の、形成された錯体の化学構造を表わす化学式を示す。

【0024】このような研磨スラリーを用いて銅を研磨すると、銅との錯体からなる有機保護膜の存在のため、

銅面にエロージョンが生ずることが防止される。また、この有機保護膜は親水性化されているため、削れカスは研磨パッドに蓄積されたり、銅面に滞留することがなく、研磨スラリー中に溶解される。そのため、研磨パッドが着色したり、銅面にキズが生じたりすることが防止される。

【0025】しかも、第1の錯体化剤および第2の錯体化剤がヘテロ環化合物を含有することに起因して、ヘテロ環骨格の疎水性サイト同士の物理吸着により保護膜が形成されている。このような保護膜は、メチル基あるいは直鎖の疎水性サイトで形成した保護膜の場合よりもC

【0026】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して、本発明の実施の形態としての種々の実施例について説明する。

【0027】実施例1

図1は、本実施例に係るCuダマシン配線の形成プロセスを工程順に示す断面図である。

【0028】まず、半導体ウエハ100上に形成された絶縁膜101をパターニングして、深さ1 μ mの溝102を形成した。次いで、溝102が形成された絶縁膜101上に、膜厚100オングストロームのTa₂N₅ライナ103を形成し、更にその上に膜厚2 μ mのCu膜104を堆積し、溝102内をCu膜で埋めた(図1(a))。なお、Cu膜104は、最初にスパッタ法によりシード層を形成し、次いでこのシード層上に鍍金法により形成した。

【0029】次に、CMPによりCu膜104を研磨し、溝102の外側の絶縁膜101にあるCu膜104の部分除去した。CMPの安定性を評価するため、50枚のウエハについて、連続して処理を行った。研磨スラリーとしては、下記の組成のものを用いた。

【0030】

キナルジン酸(第1の錯体化剤): 0.2wt%、

キノリン酸(第2の錯体化剤): 0.3wt%

過硫酸アンモニウム(酸化剤): 1.5wt%、

コロイダルシリカ(研磨粒子): 1wt%、

グリシン(研磨速度促進剤): 0.3wt%、

ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム(界面活性剤): 0.05wt%、

アセチレンジオール系ノニオン(界面活性剤): 0.1wt%

なお、その他の成分としてKOHを加え、pHを9.2にコントロールした水分散液とした。

【0031】研磨は、以下の条件の下で行った。

流量: 300cc/min、

研磨パッド: IC1000(RODEL社製)、

荷重: 400g/cm²、

キャリアおよびテーブルの回転数: 100rpm

研磨時間は、テーブル電流の下降点により決定し、研磨パッドの一部がTa₂N₅膜103に到達した時間×30%のオーバーポリッシュをおこなった。その結果、溝102内にCu膜104が埋め込まれた図1(b)に示す構造が得られた。

【0032】比較例として、キノリン酸を含まず、キナルジン酸を0.5wt%含むことを除いて実施例1で用いたのと同様の研磨スラリーを用い、実施例1と同一の研磨条件によりCu膜104を研磨した。

【0033】図2に、実施例1および比較例について、研磨時間と処理したウエハ枚数の関係を示す。図2から、錯体化剤としてキナルジン酸のみを含む系の研磨スラリーを用いた比較例では、ウエハ10枚目から徐々に研磨時間が増加していく傾向にあることがわかる。これに対し、錯体化剤としてキナルジン酸とキノリン酸とを併用した系の研磨スラリーを用いた実施例1では、50枚全てのウエハについて、一定の研磨時間で処理できることがわかる。

【0034】また、ウエハ表面の欠陥を観察し、評価した結果、比較例では100個/ウエハのキズがあったのに対し、実施例1では0個/ウエハと改善された。実施例1では、コロージョン(腐食)も観測されなかった。

【0035】更に、比較例の場合、研磨パッドは青色に着色した。これは、Cu錯体の削れカスがパッド上に蓄積されていることを示している。これに対し、実施例1では、研磨パッドは無色であった。これは、削れカスが研磨スラリー中に溶解され、研磨パッド外への排出がスムーズに行なわれたためと考えられる。

【0036】なお、キナルジン酸の量を0にし、キノリン酸のみ(0.5wt%)の錯体化剤を用いた場合には、親水性Cu錯体のみが形成されるため、保護膜は研磨スラリー中に溶解してしまい、エロージョンが生じてしまう。

【0037】次に、キナルジン酸とキノリン酸の混合比率を変化させて、Cuの研磨速度およびエロージョンを測定した。また、ウエハのスクラッチの有無、研磨パッドの着色、研磨速度の安定性、保護膜の溶解性を観察した。これらを総合的に考慮した結果、図3に示すように、キナルジン酸とキノリン酸の混合比率は、2:8~8:2の範囲が好ましいことがわかった。

【0038】このように、キナルジン酸とキノリン酸の混合比率を2:8~8:2の範囲とすることにより、Cuの研磨速度が1000nm/min以上であり、エロージョン(配線幅50 μ m)が<30nmであり、しかも研磨安定性に優れ、ウエハ面に欠陥を生じさせない高性能の研磨を行うことが出来た。

【0039】最後に、Ta₂N₅ライナ103の絶縁膜101上の部分を研磨により除去して、溝102内にCu膜104が埋め込まれた図1(c)に示す構造のCuダマシン配線を得た。

【0040】TaNライナ103の除去には、研磨スラリーとしてCMS8301（JSR社）を用いた。研磨条件は下記の通りである。

【0041】スラリー流量：200cc/min、
研磨パッド：IC1000（RODEL社）、
荷重：200g/cm²、
キャリアおよびテーブルの回転数：ともに100rpm、
研磨時間：2分間。

【0042】実施例2

研磨スラリーの供給方法を2液法で行ったことを除き、実施例1と同様にしてCu膜の研磨を行い、Cuダマシン配線を形成した。

【0043】研磨スラリーに含まれる酸化剤としては、通常、酸化力の高い過硫酸や過酸化水素等が用いられるが、これらは、他のスラリー成分、例えば錯体化剤を酸化し、分解してしまう場合がある。

【0044】従って、本実施例では、酸化剤に含まれる溶液と、酸化剤により分解され得るスラリー成分を含む溶液とを分離し、研磨直前に混合して用いた。

【0045】即ち、実施例1で用いた研磨スラリーを、酸化剤（過硫酸アンモニウム）含有溶液200と、その他の成分を含む溶液201とに分け、図4に示すようなF字型の2液供給ノズルを用い、両者をそれぞれ別々のノズル202、203に導入し、被研磨体に供給する直前に合流させて混合スラリー205とし、単一の供給ノズル204からCu膜に供給した。このようにして、酸化剤により他の成分が分解されることなく、研磨スラリーの供給を行うことが出来た。

【0046】なお、キナルジン酸のような疎水性錯体化剤は、水中での溶解度が低いので、酸化剤含有溶液と混合しても、直ぐには混じり合わず、安定した研磨性能を発揮することは困難である。これに対し、本発明では、キノリン酸のような親水性サイトの多い錯体化剤を併用しているため、供給直前に合流させても速やかに混じり合い、安定した研磨性能を発揮することが出来る。

【0047】即ち、図4に示すF字型の2液供給ノズルを用い、錯体化剤としてキナルジン酸のみを含む研磨スラリーを供給し、研磨したところ、全く削れないという研磨異常が頻発した。これに対し、錯体化剤としてキナルジン酸とキノリン酸とを併用した系の研磨スラリーを用いた実施例2では、このような異常はみられず、1液で供給した時と同様の研磨安定性および研磨性能が得られた。

【0048】実施例3

研磨スラリーとして以下の組成のものを用いたことを除いて、実施例1と同様の条件でCu膜を研磨した。

【0049】ベンゾトリアゾール（第1の錯体化剤）：0.05wt%、
ピリジン-2,3,4-トリカルボン酸（第2の錯体化

剤）：0.2wt%

過硫酸アンモニウム（酸化剤）：2wt%、

コロイダルシリカ（研磨粒子）：1wt%、

アラニン（研磨速度促進剤）：0.4wt%、

ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム（界面活性剤）：0.05wt%、

アセチレンジオール系ノニオン（界面活性剤）：0.1wt%、

なお、その他の成分としてKOHを加え、pHを9にコントロールした水分散液とした。

【0050】その結果、Cuの研磨速度が1000nm/minであり、エロージョン（配線幅50μm）がく30nmであり、しかも研磨安定性に優れ、ウエハ面に欠陥を生じさせない高性能の研磨を行うことが出来た。

【0051】以上の実施例では、第1の錯体化剤としてキナルジン酸およびベンゾトリアゾールを用い、第2の錯体化剤としてキノリン酸およびピリジン-2,3,4-トリカルボン酸を用いたが、本発明はこれに限らず、種々のヘテロ環化合物を用いても、本発明の効果をj得ることが可能である。

【0052】

【発明の効果】以上詳説したように、本発明によれば、研磨速度が速く、エロージョンが生ずることが防止出来、しかも研磨安定性に優れ、ウエハ面に欠陥を生じさせない高性能の研磨を行うことを可能とする銅のCMP用研磨スラリーが提供される。また、この研磨スラリーを用いることにより、Cuダマシン配線を備えた半導体装置を精度よく製造することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施態様に係るCuダマシン配線の形成プロセスを工程順に示す断面図。

【図2】実施例1および比較例についての研磨時間と処理したウエハ枚数の関係を示す特性図。

【図3】キナルジン酸とキノリン酸の混合比率を変化させて、Cuの研磨速度およびエロージョンを測定した結果を示す特性図。

【図4】本発明の他の実施形態に係るF字型の供給ノズルを用いた2液供給方法を示す図。

【図5】本発明の研磨スラリーを用いた研磨に際し形成された保護膜を構成するCu錯体の化学式を示す図。

【符号の説明】

100…半導体ウエハ

101…絶縁膜

102…溝

103…TaNライナ

104…Cu膜

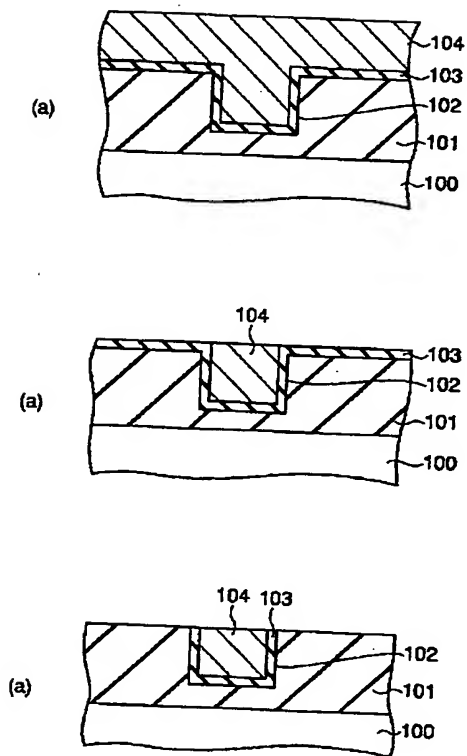
200…酸化剤（過硫酸アンモニウム）含有溶液

201…その他の成分を含む溶液

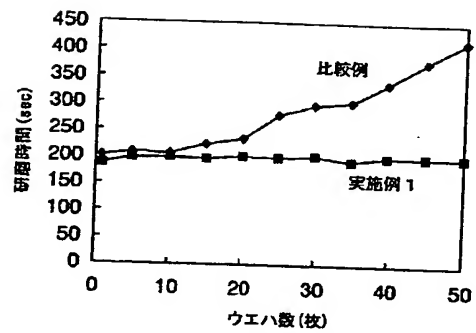
202, 203, 204…供給ノズル

205…混合スラリー。

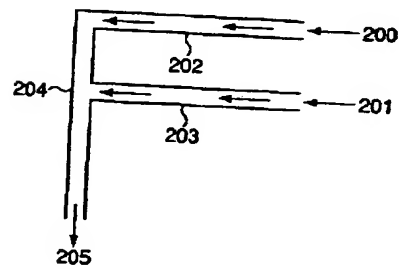
【図1】



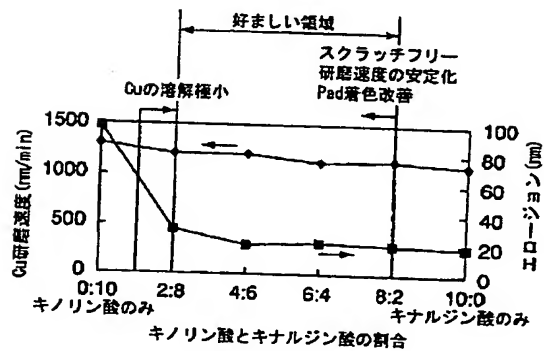
【図2】



【図4】



【図3】



【図5】

